

ETUDE DE L'HYDRATATION D'UNE Na-MORDENITE PAR LA TECHNIQUE DES COURANTS THERMIQUEMENT STIMULES

A. ABDOULAYE*, J.V. ZANCHETTA**, J.C GIUNTINI**, K. IKHIRI*

**Département de Chimie, Faculté des Sciences. Université A. Moumouni, B.P. :
10662 Niamey (Niger)*

***Laboratoire de Physico-chimie de la Matière Condensée, Equipe de Chimie
Physique (UMR 5617-CNRS) Université Montpellier II, Pl. E. Bataillon, F34095
Montpellier cedex 5 (France)*

(Reçu le 09/10/2001 – Révisé le 15/01/2002)

Summary : By using of thermally stimulated currents measurements (TSC/RMA) on a hydrated Na-Mordenite zeolite, we have elucidated the localization of extra-framework cations. The interaction energies between the cation and the anionic framework are also evaluated by means of hydration state. Those energies varied from 0.53 to 0.83 eV allowing the content of water. Finally, we have elucidated the influence of water molecule on the distribution of cations in different sites.

Key words : Mordenite, TSC/RMA, ADTR, Dielectric relaxation, Adsorption.

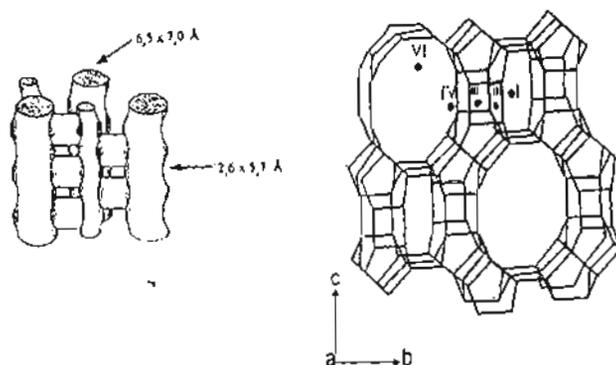
I - INTRODUCTION

Nous avons montré par utilisation de la spectroscopie d'impédance complexe, que la zéolite mordenite sodium présente un seul domaine de relaxation diélectrique et que ce domaine évolue avec l'hydratation⁽¹⁾. Récemment, des mesures de courants thermiquement stimulés, réalisées sur une série de zéolites, ont permis d'évaluer les énergies associées au piégeage des cations alcalins par les sites de surface de ces matériaux, grâce à la mise au point d'une nouvelle méthode d'exploitation des résultats obtenus expérimentalement, l'ADTR (Analyse par la Distribution des Temps de relaxation)^(2,3). On peut alors penser que la présence de molécules d'eau, qui se fixent à proxi-

mité des sites au cours du processus d'adsorption, doit influencer fortement ce bilan énergétique puisqu'elles modifient, comme on le sait, les interactions entre les cations et le réseau anionique. Les renseignements que nous espérons tirer de l'observation de cette perturbation, devraient nous permettre d'évaluer, quelques valeurs énergétiques contribuant à décrire les mécanismes microscopiques d'adsorption des molécules d'eau à la surface des aluminosilicates. Le travail a été mené sur une zéolite mordénite sodium.

La formule générale de la mordénite est $M_{x/n}^{n+}Al_xSi_{40-x}O_{96}, mH_2O$ par unité cellulaire (u.c.) ou maille. M est un action échangeable de valence n, x est compris entre 7 et 10 à l'issue de la synthèse et m le nombre de molécules d'eau d'hydratation. Dans le cas où $M = Na$, à l'état saturé, m peut varier de 20 à 30 [4], la valeur couramment admise étant $m = 24$. La structure de la mordénite est formée d'empilements réguliers de tétraèdres SiO_4 et AlO_4^- possédant chacun deux atomes d'oxygène en commun. Chaque atome d'aluminium entraîne la présence d'une charge négative dans le réseau et l'électroneutralité est assurée par des cations (Na^+ dans le cadre de cette étude). Cette structure est représentée sur la figure 1. Les ions compensateurs sont localisés dans des sites bien définis à la surface [5], et confèrent à la zéolite ses propriétés caractéristiques. Ils peuvent être échangés sans détruire la structure cristalline de la zéolite d'où l'utilisation des zéolites pour fixer des radio-isotopes du césium ou du calcium et du magnésium contenus dans les eaux de lavage[6]. Ils jouent également un rôle important sur les propriétés d'adsorption des zéolites [7-9].

FIGURE 1 : Structure de la mordénite



La mordénite est très étudiée à cause de ses nombreuses applications industrielles, parmi lesquelles nous pouvons citer les propriétés adsorbantes dans l'épuration des eaux polluées par des molécules organiques, le séchage des liquides frigorigènes, la purification des fluides^[10-11]. Les propriétés d'adsorption de la mordénite- Na^+ (que nous désignerons par la suite sous l'abréviation NaM) ont été découvertes par Barrer^[12,13] qui a étudié l'adsorption de différents gaz et en particulier de vapeur d'eau.

Il a été montré dans des travaux récents^[2,3], qu'il est possible de déterminer, à partir des mesures de courants thermiquement stimulés, les énergies des différents sites cationiques dans la mordénite. Nous expliquons dans ce texte pourquoi l'eau influence si fortement les réponses diélectriques observées sur ces solides^[14-16].

Le but de ce travail est donc d'une part, de suivre la modification de l'énergie d'interaction entre le cation Na^+ et le réseau anionique en fonction de la teneur en eau et d'autre part, d'étudier l'influence de l'eau sur la distribution des cations entre les différents sites.

La connaissance des interactions des molécules d'eau avec les zéolites est d'un grand intérêt pour leur application comme catalyseurs et adsorbants. L'étude de la répartition des cations présente un intérêt tout

particulier parce qu'en général la répartition des cations n'est donnée que pour l'échantillon anhydre ^(5,7) ou saturé en vapeur d'eau ^[17,18]. Nous avons donc étudié l'influence de la vapeur d'eau sur les propriétés diélectriques d'une NaM en réalisant une série de mesures de courants thermiquement stimulés. La haute sensibilité de cette technique permet de détecter l'influence de faibles quantités d'eau sur les processus de relaxation.

II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Des mesures de courants thermiquement stimulés (TSC/RMA) ont été entreprises sur une série d'échantillons caractérisé chacun par la plus haute température à laquelle il a été portée (TT). Ces expériences ont été réalisées sous hélium avec un spectromètre TSC/RMA (type Solomat 91000⁺). Cet appareil couvre un domaine de température allant de - 170 à 400°C et permet grâce à sa haute sensibilité, de mesurer de courants de 10^{-17} à 10^{-8} A. La méthode est détaillée ailleurs ^[19], nous donnons ici quelques indications sur le principe de la méthode des Courants de Dépolarisation Thermiquement Stimulés (TSDC).

La méthode TSDC consiste à déterminer suivant un programme de température rigoureusement contrôlé, le courant de dépolarisation généré par le retour à l'état d'équilibre d'un diélectrique qui était préalablement figé dans un état hors d'équilibre sous l'application d'une tension électrique continue, c'est à dire polarisé. Les étapes suivantes de polarisation et de dépolarisation sont nécessaires.

- (i) l'échantillon est chauffé à la température de polarisation T_p
- (ii) à cette température T_p , un champ électrique continu E_p est appliqué à l'échantillon pendant un temps t_p suffisant pour permettre l'orientation des dipôles dans la direction du champ
- (iii) le système est alors refroidi, rapidement, à basse température T_0

(iv) le champ est supprimé et l'échantillon est réchauffé, en court-circuit, à vitesse constante.

Le spectre TSDC i.e. le courant induit par la dépolarisation de l'échantillon au cours du réchauffement est observé durant cette dernière étape. En pratique, nous avons fixé $T_p = 25^\circ\text{C}$ (valeur faible par rapport à T_T) pour que la teneur en eau des échantillons ne soit pas affectée durant l'expérience TSDC. Les autres paramètres sont : $t_p = 2 \text{ min}$; $T_0 = -160^\circ\text{C}$; $E_p = 4,5 \times 10^5 \text{ V m}^{-1}$, et la vitesse de chauffe, q , est de 7° min^{-1} .

La méthode des Courants de Polarisation thermiquement Stimulés (TSPC) est complémentaire à la technique TSDC. Elle est basée sur le processus inverse de celui de la TSDC. Dans ce cas, il s'agit d'évaluer le courant de polarisation du matériau étudié, alors que celui-ci est soumis à un champ électrique continu pendant l'étape de chauffe. Elle est généralement utilisée pour se prononcer sur la nature intrinsèque des relaxations observées.

Ces méthodes TSDC et TSPC sont des techniques dites "globales" donnant une image complète des relaxations en fonction de la température au cours de l'expérimentation. Les performances de ces techniques s'accroissent lorsqu'on les utilise en mode analytique fractionnée RMA (Relaxation Map Analysis), permettant une isolation progressive des séries de relaxations correspondant à des mouvements quasi-élémentaires des porteurs de charges [20,21].

Dans le but d'analyser une partie spécifique du spectre TSDC, toutes ces méthodes sont utilisées dans une certaine mesure, aussi bien les méthodes globales TSDC et TSPC que la technique de fenêtrage RMA. Des électrodes bloquantes (feuilles de Téflon de 10 mm d'épaisseur) sont utilisées pour éliminer les effets d'injection et la polarisation aux électrodes.

L'échantillon de zéolite utilisé dans ce travail est une NaM [22]. La formule de l'échantillon à l'état sec, déterminé à partir de analyses

chimiques, est $\text{Na}_{7,4}\text{Al}_{7,4}\text{Si}_{32,6}\text{O}_{96}$, soit un rapport $\text{Si}/\text{Al} = 4,4$. La zéolite pulvérulente a été compactée, sous une pression de $2,5 \times 10^8$ Pa, en pastilles de 13 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur environ, utilisables dans le cadre des expériences de TSC/RMA. Pour obtenir différentes teneurs contrôlées en eau, il a fallu élaborer un protocole expérimental adapté à l'appareil Solomat 91000⁺. En combinant la technique TSDC d'une part et la thermobalance d'autre part, nous avons mis au point un protocole permettant d'étudier le comportement diélectrique d'échantillons dont la teneur en eau de chacun était connue avec précision.

La pastille préparée de la façon qui vient d'être décrite, est placée dans une atmosphère saturée en vapeur d'eau pendant 24 heures. Nous avons estimé, comme le montrent les travaux antérieurs [23,24], qu'à l'issue de cette étape la surface d'adsorption de la zéolite est complètement saturée en vapeur d'eau. Cet échantillon est ensuite placé dans la cellule de mesure de l'appareil, et rapidement refroidi à -100°C pour éviter un éventuel départ de molécules d'eau au cours de la mise sous vide de la cellule précédant toute mesure. L'échantillon est ensuite porté à une température de traitement (TT) choisie, durant 1 heure. A ce stade, le cycle de polarisation de l'échantillon peut commencer. Des mesures de pertes de masse réalisées dans les mêmes conditions nous permettent de déterminer pour chaque TT la quantité d'eau contenue dans l'échantillon.

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

3.1 - Analyse des mesures par ADTR

La figure 2.a représente l'évolution du courant mesuré en mode TSPC pour différentes températures de traitement (TT) allant de 60 à 250°C. On peut remarquer que tous les spectres globaux présentent deux pics. L'ensemble du spectre se déplace vers les hautes températures quand TT augmente. Soulignons la moins bonne résolution du spectre

lorsque l'échantillon est saturé en eau (figure 2.b). Des expériences réalisées en mode analytique fractionnée (RMA), nous montrent que le pic 1 est de nature dipolaire alors que le pic 2 est attribuable aux charges d'espace. A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure 3, les différents pics élémentaires obtenus pour $TT = 170^{\circ}\text{C}$. On remarque que la température correspondant aux maximum des pics RMA est variable, dans le cas du pic 1, avec la température de polarisation T_p . Cela confirme qu'il existe une distribution des temps de relaxation associée au processus de relaxation. En revanche, dans le cas du pic 2, tous les spectres de RMA sont centrés autour de la même température qui représente également celle du maximum du pic 2.

FIGURE 2.a : Spectres globaux de TSDC à différents TT

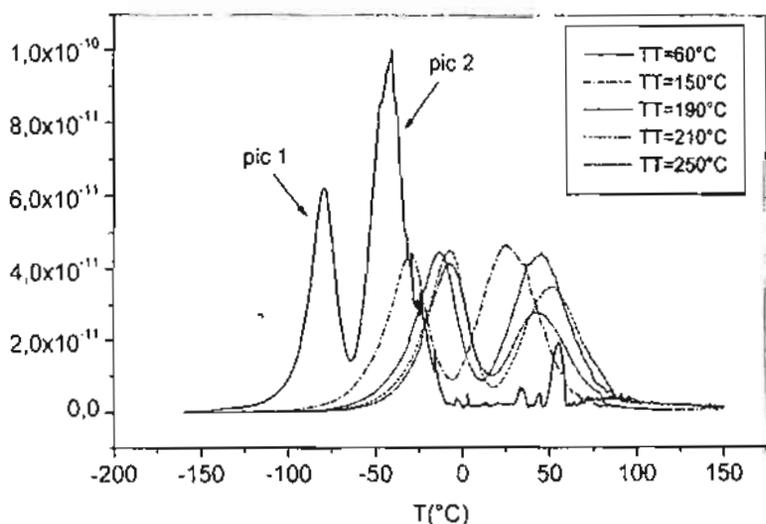


FIGURE 2.b : Spectre global de l'échantillon saturé en eau

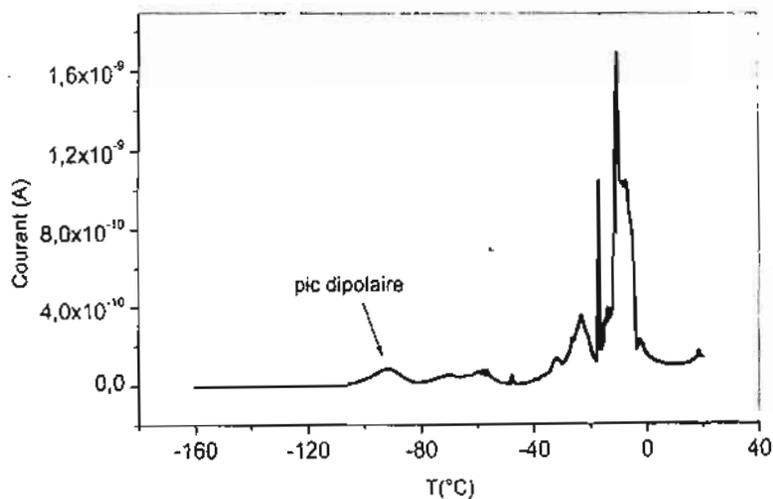
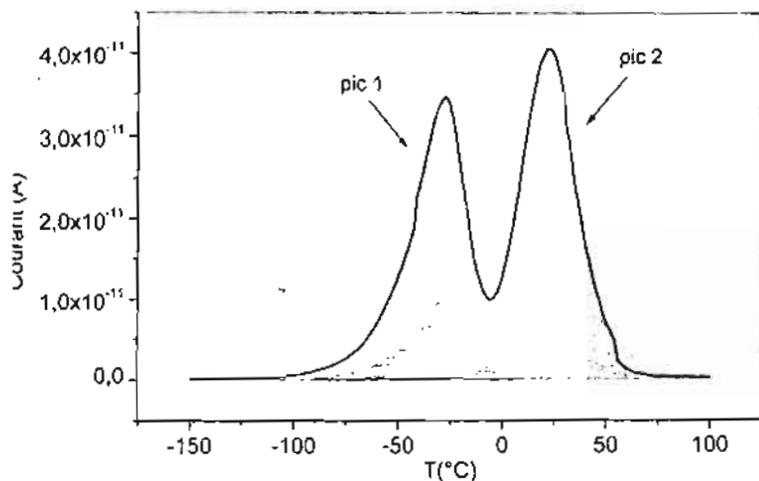
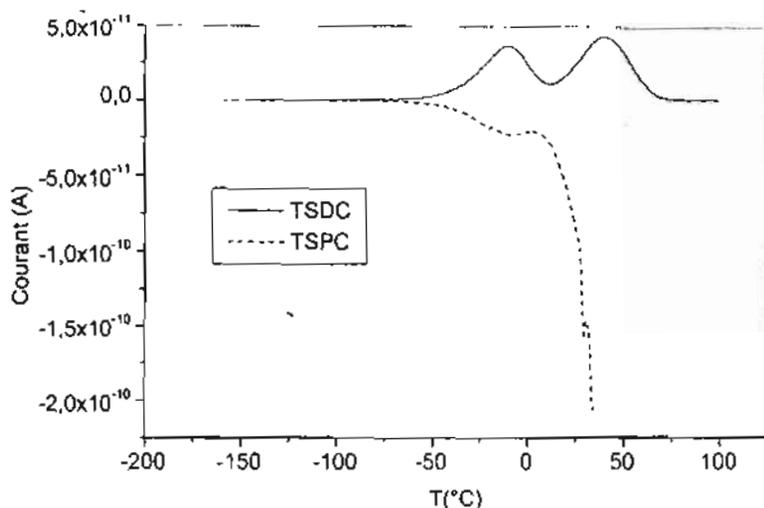


FIGURE 3 : Spectre global et pics RMA à $TT=170$ °C



Une expérience très simple permet également de faire la distinction entre le pic dipolaire et celui des charges d'espace. En effet, si un pic de TSDC fait intervenir des réorientations de dipôles, il lui correspond un pic TSPC qui lui est parfaitement symétrique. Dans le cas d'un pic de charges d'espace, cette symétrie n'est pas observée. La figure 4, représentant les pics TSDC et TSPC obtenus sur un échantillon dégazé à 400°C, confirme sans ambiguïté les conclusions obtenues avec les expériences de RMA.

FIGURE 4 : pics TSDC et TSPC sur la mordénite dégazée à 400 °C



Cette analyse préliminaire, mais indispensable pour leur exploitation, des spectres TSDC, nous conduit donc à considérer dans leur interprétation des processus de polarisation dipolaire, que le pic 2 ne représente en aucune façon ce phénomène. On notera toutefois que nous avons observé une forte intensité du pic dipolaire dans le cas de l'échantillon saturé en eau. Ce résultat est probablement dû à la forte mobilité des espèces chargées en présence de l'eau. En d'autres termes, nous pouvons dire qu'il n'existe qu'un seul pic dipolaire observable sur

des mordénites caractérisées par différentes teneurs en eau, en mode global TSDC. Des travaux récents [2,3] au sein de notre équipe ont permis de mettre au point l'ADTR (Analyse par la Distribution des Temps de Relaxation), une nouvelle méthode d'analyse des spectres de TSDC. Cette méthode a été appliquée aux résultats obtenus sur nos échantillons. Rappelons seulement que son principe est fondé sur une modélisation du matériau étudié, qui permet d'exprimer la densité de courant généré par le retour à l'équilibre de l'échantillon préalablement polarisé, sous la forme [19-21] :

$$J_b(T) = \frac{P_0}{\tau_0} \sum_i G(\Delta E_i) \exp\left(-\frac{\Delta E_i}{kT}\right) \exp\left(-\frac{1}{q\tau_0}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{\Delta E_i}{kT}\right) dT \quad (1)$$

où k est la constante de Boltzmann, τ_0 la fréquence de vibration de l'ion dans son site, $G(\Delta E_i)$ est la distribution d'énergie correspondant à une distribution de temps de relaxation. P_0 est la polarisation au temps zéro, q est la vitesse de chauffe. La modélisation que nous avons utilisée nous incite à estimer que les fonctions $G(\Delta E_i)$ sont des gaussiennes.

Puisqu'il existe plusieurs types de sites dans les zéolites, la fonction de distribution $G(\Delta E_i)$ peut se mettre sous la forme $G(\Delta E_i) = a_1 g_1(\Delta E_i) + a_2 g_2(\Delta E_i) + \dots$

où a_i est un coefficient de proportionnalité. L'énergie d'interaction entre le cation et son site ou la barrière de potentiel ΔE_e que doit franchir le cation correspond à la valeur centrale de la gaussienne. La répartition des cations à travers les différents sites, à partir de la contribution de chaque site, peut être obtenue par le même traitement.

FIGURE 5.a : Spectre expérimentale et calculé à $TT = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$

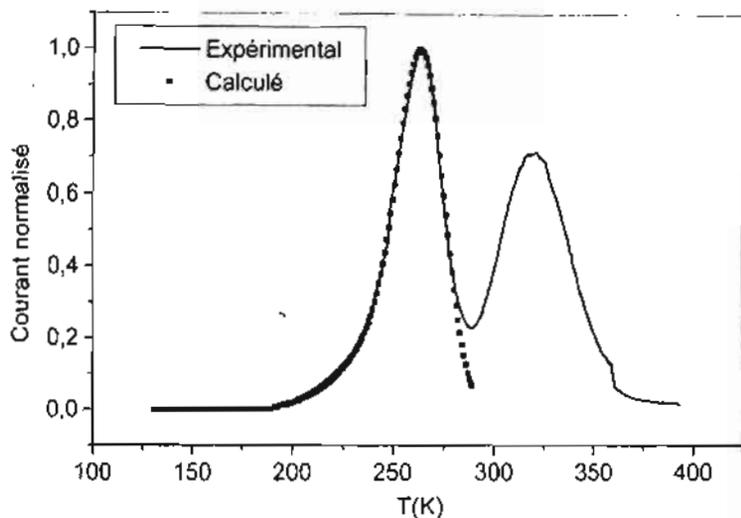
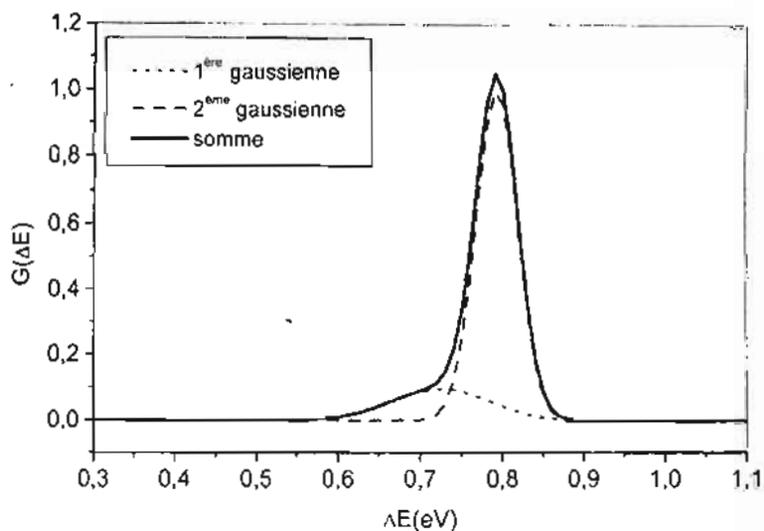


FIGURE 5.b : Fonctions de distribution des énergies

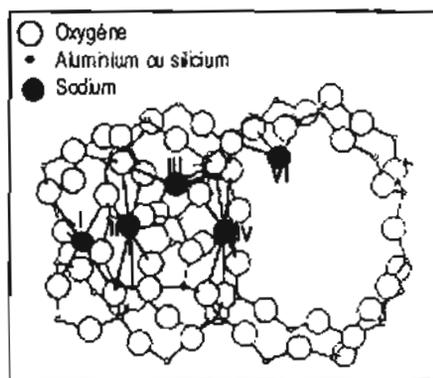


La procédure de traitement des données consiste à reproduire le signal expérimental en utilisant l'équation (1) donnant l'expression de la densité de courant, par ajustement des valeurs de ΔE_i et $G(\Delta E_i)$. Dans tous les cas, nous avons utilisé deux gaussiennes pour simuler les courbes expérimentales. A titre d'exemple, nous donnons sur la figure 5.a, de spectres expérimentaux et théoriques à $T = 190^\circ\text{C}$. La fonction de distribution d'énergie (ou de temps de relaxation) utilisée pour paramétrer la courbe expérimentale apparaît comme une somme de gaussiennes comme le montre la figure 5.b. Il faut maintenant attribuer ces gaussiennes aux différentes espèces susceptibles d'engendrer un phénomène de relaxation dans le matériau étudié. Nous savons par ailleurs que dans la zéolite NaM, les ions Na^+ peuvent occuper trois types de sites [5,7]. Il s'agit des sites I, IV et VI. La multiplicité des sites I et IV est de 4/u.c. et celle des sites VI est de 8/u.c. En dehors de ces sites, il existe aussi les sites II et III qui peuvent être occupés dans le cas de la NaM par des molécules d'eau. En effet, les cations dont le rayon est inférieur à 1,3 Å, préfèrent les sites I aux sites II et les cations monovalents n'occupent pas les sites III [17]. La multiplicité des sites II et III est respectivement de 4 et 16. Le site I est situé à l'intérieur du petit canal, il est coordonné à 6 atomes d'oxygène. Le site IV se trouve dans les cavités latérales à l'entrée du gros canal et le site VI est dans le gros canal, il est coordonné à 4 atomes d'oxygène [17,25]. Dans le cas de la NaM, des études ont montré que l'affinité cationique du site I est supérieure à celle du site IV, elle même supérieure à celle du site VI.

Plusieurs considérations nous ont conduit à attribuer les gaussiennes aux cations piégés dans les sites IV et VI. D'abord, nous avons pris en compte l'accessibilité des sites pour déterminer la localisation des cations. Les cations des sites I dans les canaux secondaires et leurs mouvements nécessitent des énergies élevées, ils ne participent donc pas, ou dans une proportion négligeable, au phénomène de polarisation, contrairement aux cations des sites IV et VI plus accessibles. De nombreux résultats [17,18,24] obtenus sur de mordénites vont dans le

même sens, et montrent par exemple qu'il est facile d'échanger les cations des sites IV et VI correspondant à un taux d'échange de 50% même à température ambiante, alors qu'il faut une énergie plus élevée pour obtenir un taux d'échange supérieur. Nous avons considéré ensuite la géométrie même des sites. La figure 6 représente par exemple les différents sites de la mordénite [25]. On remarque effectivement que le site I est à l'intérieur du petit canal au voisinage des sites II, alors que les sites IV et VI à l'entrée et dans le grand canal sont plutôt proches des sites III. Notons enfin que sur des produits de même nature (zéolites faujasites) il a été largement montré et admis que les cations dans les petites cavités ne participent pas au processus de polarisation [14,15,25].

FIGURE 6 : Environnement des différents sites dans la mordénite

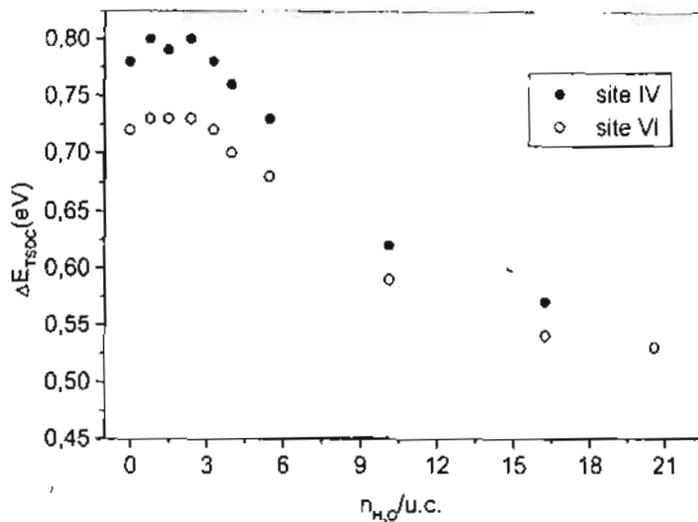


3.2 - Évolution des grandeurs évaluées à partir de la méthode ADTR

En représentant les valeurs des énergies, autour desquelles sont centrées les 2 gaussiennes, en fonction du nombre de molécules d'eau par u.c., on obtient la figure 7. Sur cette figure, on peut remarquer que pour de faibles teneurs en eau ($n \text{ H}_2\text{O} < 3,6 \text{ H}_2\text{O/u.c.}$) l'énergie des 2 types de sites occupés IV et VI ne varient pratiquement pas et qu'au-delà de cette valeur, on observe une diminution constante de l'énergie DE quand le taux d'hydratation augmente. Il faut rappeler que cette énergie DE

est la valeur centrale de la gaussienne et donc la valeur la plus probable correspondant en 1^{ère} approximation à l'énergie d'interaction entre le cation et le site.

FIGURE 7 : Evolution des énergies des sites avec le nombre de molécules d'eau



On constate donc que les premières molécules adsorbées n'ont aucune influence sur les cations localisés dans les sites IV et VI. Nous avons attribué ce phénomène au fait que ces premières molécules d'eau se localisent dans les sites II qui sont les plus énergétiques et proches des sites I ^[17]. Elles vont certainement modifier les interactions entre les cations des sites I et le réseau zéolitique mais pas suffisamment pour que les mouvements de ces cations soient observables en relaxation dipolaire. Au-delà de 3,6 H₂O/u.c. qui correspond à la capacité limite des sites II (4 H₂O), nous observons une diminution de l'énergie, c'est à dire une modification de l'interaction cation-réseau anionique. En effet, les molécules qui sont adsorbées sont localisées désormais dans les sites III, et les grands canaux. Ces molécules vont donc entrer en interaction avec les cations des sites IV et VI et ainsi modifier les énergies

ΔE correspondantes. Au fur et à mesure que la teneur en eau augmente, les énergies des deux sites diminuent en se rapprochant et dans l'échantillon saturé en eau, on ne les distingue plus : les cations sont hydratés dans les grands canaux. Cette diminution de l'énergie s'effectue selon le mécanisme suivant :

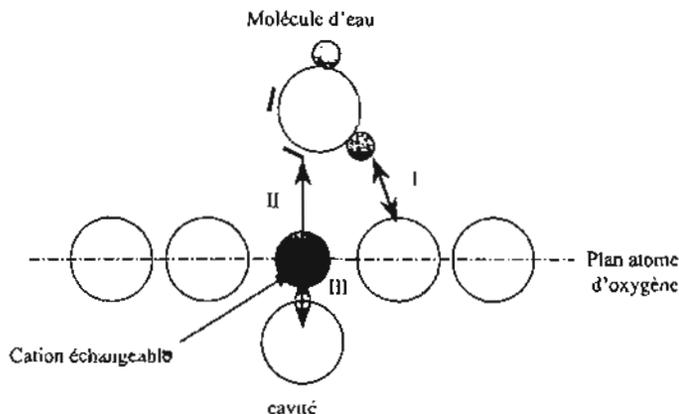
Lorsqu'une molécule d'eau vient se fixer dans le proche environnement d'un site occupé par un cation compensateur, à l'interaction cation- réseau qui piège le cation dans son site, s'ajoutent deux autres interactions. Une interaction entre l'oxygène du réseau et les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau et une interaction entre l'oxygène de la molécule d'eau et le cation échangeable. Ces deux dernières interactions contribuent à diminuer la première que nous évaluons dans ce travail. Les différentes interactions sont représentées sur la figure 8.

FIGURE 8 : Représentation des différentes interactions

(I) interaction oxygène du réseau - atome d'hydrogène de la molécule d'eau

(II) interaction cation échangeable - oxygène de la molécule

(III) interaction cation échangeable - réseau unionique



On sait à partir des travaux antérieurs que l'énergie du site I est supérieure à celle du site IV, elle même supérieure à celle du site VI [3,17,18].

Ces énergies ont été évaluées dans un article récent [3]. Dans le présent travail, nous montrons qu'il n'est possible d'avoir accès qu'aux énergies associées aux sites IV et VI. Celle attribuable aux sites I n'a pas été déterminée.

L'autre objectif de ce travail est de retrouver la répartition des cations piégés dans les différents sites. En effet, il a déjà été montré [3], qu'il est possible d'obtenir, à partir de la contribution des gaussiennes utilisées pour simuler le spectre expérimental, des renseignements sur la distribution de ces cations. Les analyses chimiques indiquent la présence de 7,4 Na⁺/u.c. dans l'échantillon utilisé. Si l'on admet comme beaucoup d'autres auteurs [5,7,17,18,25], que la moitié des cations dans une zéolite NaM est localisée dans les sites I soit environ 4 Na⁺/u.c., alors il reste à localiser 3,4 Na⁺ dans les sites IV et VI. On obtient les résultats regroupés dans le tableau 1. Pour le produit sec, environ 85% (soit 2,9 Na⁺) de cations restants sont localisés dans les sites IV et 15% (0,5 Na⁺) dans les sites VI, alors que dans le produit faiblement dégazé (TT = 60°C), on trouve 72% (2,4 Na⁺) dans les sites IV et 28% (1 Na⁺) dans les sites VI.

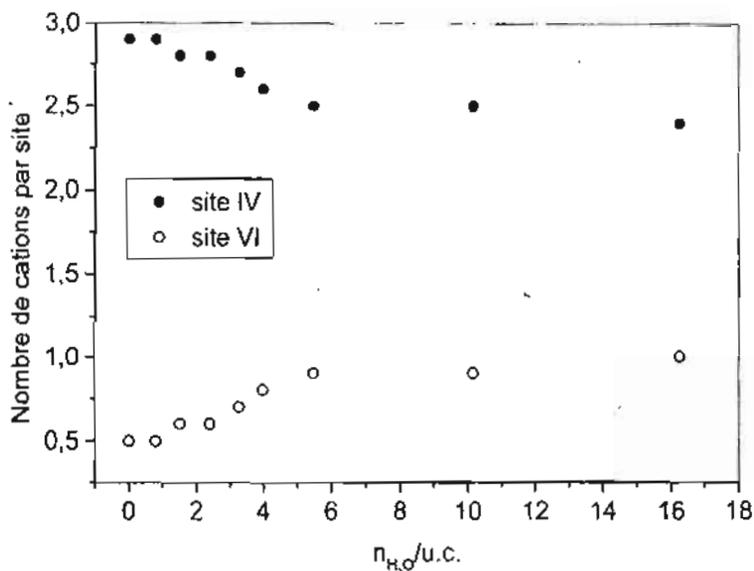
TABLEAU 1 : Répartition des cations à travers les différents sites

	Mortier, Schlenker [5,17]	Tyburce [7]	Ce travail	
			Etat déshydraté	Etat hydraté (16 H ₂ O/u.c.)
Site I	3,1	4	4	4
Site IV	2,6	3	2,7	2,4
Site VI	1,5	1	0,7	1
Total	7,2	8	7,4	7,4

Dans l'échantillon saturé en eau, il semble que la population des sites I ne soit pas modifiée^(17,18). Mais les auteurs de ces travaux n'arrivaient pas à localiser les cations des sites IV et VI. Ce travail apporte un argument supplémentaire au phénomène de délocalisation des cations situés dans ces sites IV et VI sous l'effet de l'hydratation. En effet, dans l'échantillon totalement hydraté (contenant environ 21 H₂O/u.c.), nous observons une seule gaussienne centrée à 0,53 eV, et il n'est pas possible d'établir une distinction entre les cations responsables du pic dipolaire car ils sont tous hydratés dans les gros canaux et présentent un environnement semblable, chaque cation étant lié à x H₂O, avec probablement $x \leq 4$.

On remarque, cependant, qu'à la suite d'un léger traitement thermique (TT = 60°C), les cations se localisent dans les sites IV et VI correspondant à la fragmentation des entités Na(H₂O)_x. Nous avons reporté sur la figure 9, l'évolution du taux d'occupation des sites IV et VI au cours du processus d'hydratation de la Na-mordénite. Cette courbe est obtenue en faisant l'hypothèse que la population des sites I n'est pas modifiée par ce phénomène. On constate une diminution de la population des sites IV au profit des sites VI. On passe de 0,5 à 1 Na⁺ pour les sites VI et de 2,9 à 2,4 Na⁺ pour les sites IV. On a donc une migration des cations des sites IV vers les sites VI au cours de l'hydratation. A notre connaissance, c'est la première fois que la distribution des cations a été rapportée pour différentes teneurs en eau sur une mordénite. De hypothèses avaient été émises sur la migration des cations intervenant au cours de l'hydratation⁽¹⁷⁾. Le fait que les sites moins énergétiques voient leur taux d'occupation augmenter avec l'hydratation, semble être un phénomène général dans les zéolites puisque, des résultats similaires ont été observés sur des faujasites^(27,28).

FIGURE 9 : Représentation des cations entre les sites en fonction du nombre de molécules d'eau



V - CONCLUSION

En utilisant les résultats obtenus en spectrométrie TSC/RMA sur une mordénite sodium, nous avons identifié les sites IV et VI comme responsables du phénomène de polarisation dans ces matériaux. Les énergies d'interaction entre les cations occupant ces sites et le réseau anionique ont également été déterminées. Elles évoluent en fonction du taux d'hydratation de la zéolite. Nous avons enfin décrit la redistribution des cations avec le processus d'hydratation. L'ensemble de ces résultats montre que la TSC/RMA grâce à sa haute sensibilité s'avère une technique de choix dans l'étude des propriétés de surface des aluminosilicates.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] - ABDOULAYE A., ZANCHETTA J.V., GIUNTINI J.C., IKHIRI K., *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.* (2000) 010, 185.
- [2] - DEVAUTOUR S., VANDERSCHUEREN J., GIUNTINI J.C., HENN F., ZANCHETTA J.V., *J. Appl. Phys.* (1997) 82, n°10, 5057.
- [3] - DEVAUTOUR S., VANDERSCHUEREN J., GIUNTINI J.C., HENN F., ZANCHETTA J.V., GINOUX J.L., *J. Phys. Chem. B* (1998) 102, 3749.
- [4] - FURUYAMA S., NAGATO M., *J. Phys. Chem.* (1984) 88, 1735.
- [5] - W.J. MORTIER, "Compilation of Extraframework Sites in Zeolites", Butterworths (1982) p.54, London.
- [6] - TITLOYÉ J.O., PARKER S.C., STONE F.S., CATLOW C.R., *J. Phys. Chem.* (1991) 95, 4038.
- [7] - TYBURCE B., KAPPENSTEIN C., CARTRAUD P. GARNIER E., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* (1991) 87, n°17, 2849.
- [8] - COINTOT A., CARTRAUD P., CLAVAUD C., *C. R. Acad. Sc. Paris, Ser. C* (1979) 279, 9.
- [9] - FRIPPIAT J.J., JELLI A., PONCELLET A., ANDRÉ J., *J. Phys. Chem.* (1965) 62, 2185.
- [10] - JOBIC H., *Spectroch. Acta* (1992) 48 a, n°3, 293.
- [11] - CHADOURY V.R., MAYADEVI S., "Separation Science and technology" (1993) 28, n°8, 1595.
- [12] - BARRER R.M., *Trans. Faraday Soc.* (1949) 45, 358.
- [13] - BARRER R.M., *Brit. Chem. Eng.* (1959) 4, 267.
- [14] - KOLAGERAS J.M., Vassilikou-Dova A., *Cryst. Res. Technol.* (1996) 31, n°6, 693.
- [15] - ABDOULAYE A., CHABANIS G., GIUNTINI J.C., VANDERSCHUEREN J., ZANCHETTA J.V., DI RENZO F., *J. Phys. Chem. B* (1997) 101, 1831.

- [16] - PISSIS P., DOUAKAKI D., *J. Phys. Chem. Solids* (1993) 54, 751.
- [17] - SCHLENKER J.L., PLUTH J.J., SMITH J.V., *Mater. Res. Bull.* (1979) 14, 751.
- [18] - COUGHLAN B., CARROL W.M., MC CANN W.A., *J. Chem. Soc., Faraday Trans* (1977) 73, 1612.
- [19] - VANDERSCHUEREN J., GASLOT J., "Fiel Induced Thermally Stimulated Currents". In *Thermally Stimulated Relaxation in Solids*, P. Braunlich Ed. (1979), Topics in Applied Physics, Springer-Verlag Berlin, Vol. 33, Chap. 4.
- [20] - VAN TURNHOUT J., "Thermally Stimulated Discharge of Electrets". In *Electrets*, G.M. Sessler Ed. (1980), *Topics in Applied Physics, Springer-Verlag Berlin*, Vol. 33, Chap. 3.
- [21] - IBAR J.P., "Fundamentals of Thermally Stimulated Current and Relaxation Map Analysis", SLP Press (1993), New York.
- [22] - NGUYEN P.N., PhD Thesis (1993), J. Fourier University, INPG Grenoble.
- [23] - WEBER G., SIMONOT-GRANGE M.H., *Zeolites* (1994) 14, 433
- [24] - NISHIMURA Y., TAKAHASHI H., *Kolloid-Z.u.Z. Polymere* (1971) 245, 415.
- [25] - TAKAISHI T., KATO M., ITABASHI K., *Zeolites* (1995) 15, 21
- [26] - SCHOONHEYDT R.A., DE WILDE W., VELGHE F., *J. Phys. Chem.* (1976) 80, n°5, 511.
- [27] - BEAGLEY B., DWYER J., FITCH F.R., ZANJACHI A., *J. Incl. Phenomena* (1985) 3, 143.
- [28] - ABDOULAYE A., ZANCHETTA J.V., DI RENZO F., GIUNTINI J.C., VANDERSCHUEREN J., CHABANIS G., "Microporous and Mesoporous mat". (2000) 34, 317.